



English Translation of
Japanese Patent Publication No. JP37-515B

FLUORESCENT MATERIAL ADHERING METHOD

EXPLANATION OF DRAWINGS

The accompanying drawing is a graph showing a melting point characteristic curve of an adhesive used in a fluorescent material adhering method according to the present invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention relates to a fluorescent material adhering method in which a fluorescent material is hard to fall off even if it is applied to the inner surface of an annular fluorescent discharge tube or a tube having a complicated shape.

In order to adhere a fluorescent material to a conventional fluorescent discharge tube, especially an annular fluorescent discharge tube, a method is first mentioned in which a fluorescent material is suspended in a binder obtained by dissolving nitrocellulose into acetic ester and is applied to the inner surface of a glass tube, nitric solution, suspension or the like is applied, and then, thermal treatment is conducted. According to this method, the adhesion of the fluorescent material to the inner surface of the glass tube is excellent, but the luminous flux is severely lost and it is liable to cause contamination during the operation of the fluorescent discharge tube.

As a second method, there is a method in which a binder and an adhesive, which is possessed of adhesiveness by being subjected to thermal treatment, are mixed with a fluorescent material in a floating state, is applied to the inner surface of a glass tube, and then, drying and thermal treatment are conducted for adhesion. The adhesive used in this method is required to have the following properties. First, the

adhesive should have a melting point in the range between 600 and 900 °C. Because: there is few binder that is completely incinerated at a temperature not exceeding 600 °C in melting at a temperature not exceeding 600 °C and the melting at the lower temperature disadvantages incineration of the binder such as nitrocellulose, with a result that the binder remains in the fluorescent material as carbon and colors the glass tube. On the other hand, with an adhesive not melted at a temperature exceeding 900 °C, the temperature cannot be increased over 900 °C, considering that the material to which adhesive is to be applied is a glass. Therefore, the adhesive can have no function as an adhesive. Second, the adhesive should have an excellent reflectance with respect to ultraviolet light, particularly mercury light having a wavelength of 2537 Å . Because: with an absorption band in a ultraviolet portion, no ultraviolet energy inside the discharge tube is absorbed in the fluorescent material but a part thereof is absorbed in the adhesive, which decreases luminescent efficiency. Third, the adhesive should be chemically stable and should not be changed during the operation of the discharge tube. As materials that satisfy the aforementioned conditions, zinc borate, cadmium borate and the like have been used. However, these materials have the absorption band in the ultraviolet part. In addition, calcium borate and the like, which have slightly higher melting points, do not serve the purpose.

The present invention has been made for overcoming the aforementioned disadvantages, and provides a method in which an adhesive obtained by substituting a part of calcium borate by barium is mixed with a fluorescent material, is applied to the inner surface of a glass tube, and is heated to cause an adhesion function of the adhesive, thereby increasing the binding force between the fluorescent material and the inner surface of the glass tube.

The adhesive used herein is expressed by:



As shown in the drawing, in which the horizontal axis represents a ratio of coefficients m to n in the above expression and the vertical axis represents the melting point, the adhesive having the ratio around $(0.7\text{Ca} \cdot 0.3\text{Ba})0.2\text{B}_2\text{O}_3$ has the minimum melting point of approximately 750°C . Accordingly, appropriate selection of the ratio of the coefficients m and n leads to selection of an arbitral melting point within the range between 750 and 1000°C . Further, any materials expressed by $m\text{CaO} \cdot n\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ have no absorption band in the ultraviolet part, which means no unnecessary dissipation of ultraviolet energy. Referring to a method of preparing the above materials, CaCO_3 , BaCO_3 , H_3BO_3 and the like, which are well refined, are mixed so as to obtain a desired composition and are calcined at 650 to 800°C for two hours in an electric furnace. Thus, the above materials can be prepared easily as well as in the case of preparing an ordinary fluorescent material.

As understood from the drawing, the adhesive is effective when $m+n=1$ wherein $m=0.2$ to 0.8 , and is effective the most when the mixing ratio of the material to the fluorescent material is about 3 to 15% with respect to the weight of the fluorescent material.

Because: 3% or lower ratio of the material leads to slightly insufficient adhesiveness and 15% or higher ratio thereof is not required.

As described above, the present invention provides a method in which a fluorescent material to which an adhesive having the composition of $m\text{CaO} \cdot n\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ is mixed is applied to the inner surface of a glass tube and is heated so that the fluorescent material is adhered to the glass tube. Then, drying is conducted and the binder such as nitrocellulose is incinerated. The adhesiveness of the fluorescent material to the glass tube does not become worse and no

falling off of the fluorescent material therefrom is caused even by thermal treatment such as bending by heating. The melting point at about 750 to 1000 °C of the adhesive enables complete incineration of the binder and causes no adverse influence to the glass to which the fluorescent material is applied. Further, unnecessary dissipation of ultraviolet energy is obviated and no contamination is caused during the operation of the discharge tube.

Next, a preferred embodiment of the present invention will be described.

Calcium carbonate of 0.7 mol, barium carbonate of 0.3 mol and boric acid of 2.0 mol, which have been refined well, are crushed and mixed well in a ball mill, the thus obtained mixture is put into a crucible and calcined at 600 °C for one hour in an electric furnace. The calcined material is taken out from the furnace, is cooled once in air, and then, is crushed in the ball mill again. The thus crushed material is put into the crucible again and is calcined at 750 °C for 1.5 hours in the electric furnace. Thereafter, the resultant material is cooled in air, put into the ball mill to be crushed, and then, is screened to obtain grains uniformed in size.

Fluorescent liquid for application is prepared as follows with the use of the thus prepared $(0.7\text{Ca} \cdot 0.3\text{Ba}) \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Namely: 1kg fluorescent material of calcium halophosphate activated with antimony and manganese and 50g $(0.7\text{Ca} \cdot 0.3\text{Ba}) \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ are put into a ball mill and are crushed for a several hours together with a solution (1%) of butyl acetate and nitrocellulose.

The thus obtained suspension is flown onto the inner surface of an glass tube, is dried, and then, is heated to 400 to 600 °C to remove nitrocellulose.

In the fluorescent lamp thus manufactured according to the above

processing, the grains of the fluorescent material of the fluorescent coating layer are tightly bonded to each other and to the wall of the glass vessel, so that no peeling off of the coating layer is caused even by mercury moving across the surface of the coating layer and by heating and re-adjustment of the vessel. In addition, the fluorescent lamp manufactured using this suspension invites no contamination during the lighting and no loss of luminous flux.

In the above embodiment, the fluorescent material is not limited to fluorescent materials activated with antimony and manganese and the same effect can be obtained by zinc silicate activated with manganese, calcium silicate activated with lead and manganese, calcium tungstate, magnesium tungstate or mixture thereof under the same blend ratio.

A part of butyl acetate used as the solvent may be substituted by another solvent such as amyl acetate, ethyl lactate, which involves no influence to the effects obtained by the present invention.

Moreover, as a material used for preparing calcium barium diborate binder, calcium nitrate, barium nitrate, calcium oxide or barium oxide may be used other than calcium carbonate and barium carbonate, and ammonium borate may be used in lieu of boric acid.

CLAIM

A fluorescent material adhering method comprising the steps of: applying to an inner surface of a glass tube a suspension obtained by mixing with a fluorescent material an adhesive having a composition of $m\text{CaO} \cdot n\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ wherein the coefficients m and n satisfy $m+n=1$ and $m=0.2$ to 0.8 ; and adhering the fluorescent to the inner surface of the glass tube by heating.

公告 昭 37.3.8 出願 昭 34.10.10 特願 昭 34-32232

発 明 者 神 谷 茂 大阪府北河内郡門真町大字門真1006
松下電子工業株式会社内

出 願 人 松下電子工業株式会社 大阪府北河内郡門真町大字門真1006

代理人 弁理士 吉 崎 税 治 外 1 名

(全2頁)

螢 光 体 被 着 法

図 面 の 略 解

図面は本発明の螢光体被着法に用いる融着剤の融点特性曲線図である。

発明の詳細なる説明

本発明は環状螢光放電管あるいは複雑な形の管等の内部に塗布しても螢光体が容易に脱落しないような螢光体被着法に関する。

従来螢光放電管特に環状螢光放電管に螢光体を被着させるためには、先ず第一の方法としては酢酸エステルにニトロセルローズをとかした粘結剤に螢光体を懸濁させて硝子管内面に塗布し、硼酸溶液あるいは懸濁液等を塗布してから熱加工する方法があり、この方法によれば螢光体と硝子管内面との融着は良好であるが、光束を著しく損うのみならず螢光放電管の動作中に汚染を生じ易い欠点のあつたものである。

また第二の方法として浮遊状態の螢光体中に粘結剤と熱加工により融着性となる融着剤とを混入して硝子管内面に塗布し、乾燥後熱処理によつて融着させる方法があるが、かかる方法に用いられる融着剤としては次に挙げるような性質が要求されるものである。先づ第一に融点が600～900℃の範囲内にあることである。即ち600℃以下で溶解するときは600℃以下で完全に焼去する粘結剤が残らなく、従つてニトロセルローズ等の粘結剤の焼去に支障を来し、炭素として螢光体中に残り硝子管を着色することになり、また900℃以上でなお溶解しない時は被塗布物が硝子であると云う関係上温度がそれ以上上げられず融着剤としての作用を為し得ないものである。第二に融着剤が紫外線特に水銀の2537Åの波長の光に対して良好な反射率を有することである。即ち紫外部に吸収帯があれば放電管内部の紫外線エネルギーが螢光体に吸収されずに融着剤に一部吸収されて発揮効率を阻害するものである。第三に化学的に安定で放電管の動作中に変化しないことである。かかる

種々の条件の幾分かを満たすものとして硼酸亜鉛、硼酸カドミウム等が使用されていたが、これ等は紫外部に吸収帯を有した硼酸カルシウム等は融点が若干高く使用の目的に副わないものであつた。

本発明はかかる欠点を除去したものでカルシウムの硼酸塩の一部をバリウムで置換して得た融着剤を螢光体と混合して硝子管の内面に塗布し、加熱により融着剤の融着作用を生じさせて螢光体と硝子管内面相互間の結合力を強固にしたものである。

ここに用いられる融着剤は



の形で表わされ、横軸に上式の係数mとnとの割合を取り、縦軸に融点を表わした図面に示すように(0.7Ca・0.3Ba)0.2B₂O₃付近で最小の融点約750℃を示すもので、係数mとnの割合を適当に選ぶことにより750～1000℃の範囲で任意の融点を選ぶことができ、また

$mCaO \cdot nBaO \cdot 2B_2O_3$ で表わされる物質は何れも紫外部に吸収帯を持たず、従つて無為に紫外線エネルギーを消費することがないものであり、またその製造法においても所望の組成となるようによく精製されたCaCO₃、BaCO₃、H₃BO₃等を混合し、電気炉中で650～800℃で2時間焼成することによつて通常の螢光体を作る場合と同様簡単に作る事ができるものである。

かかる融着剤は図面から明らかなように係数がm+n=1でm=0.2～0.8の時が有効であり螢光体中への混入率も螢光体重量に対して3～15%程度のとき、最も有効である。

即ち3%以下では付着力が若干不十分であり、また15%以上はその必要がないものである。

以上のように本発明は硝子管内面へ $mCaO \cdot nBaO \cdot 2B_2O_3$ なる組成の融着剤を混入した螢光体を塗布して、加熱し螢光体を硝

子管に融着させるものであり、乾燥およびニトロセルローズ等の粘結剤の焼去後、熱処理例えば加熱彎曲等によつても螢光体と硝子管との付着力を減退させず、脱落の事故がなく、また融着剤の融点も750~1000°C近辺にあり粘結剤を完全に焼去し、また被塗布物の硝子に悪影響をおよぼすことのない温度であり、さらにかかる融着剤は紫外部に吸収帯を持たず、無為に紫外線エネルギーを消費することがなく、放電管の動作中に汚染等を発生しないものである。

次に本発明による好ましい実施例を挙げれば次の通りである。

即ち良く精製された炭酸カルシウム0.7モル、炭酸バリウム0.3モル、硼酸2.0モルをボールミル中で充分粉碎混合し、この混合物をルツボにつめて電気炉中で600°Cで1時間焼成し、炉から取出し空気中で一旦冷却後再度ボールミルで粉碎する。これを再びルツボにつめて電気炉中で750°Cで1.5時間焼成する。その後空気中に放冷し、ボールミルに入れて粉碎しふるいを通して粒子を揃える。

このようにして作成された

$(0.7Ca \cdot 0.3Ba) \cdot 2B_2O_3$ を用いて螢光体塗布液を次のごとくにして作製する。即ちアンチモンおよびマンガンを付活されたカルシウム・ハロフオスフェート螢光体1kgと上記

$(0.7Ca \cdot 0.3Ba) \cdot 2B_2O_3$ 50gとをボールミルに投入し、酢酸ブチルーニトロセルローズ溶液(1%) 1lと共に数時間粉碎する。

かくして得られた懸濁液を用いて管状のガラス管内面に流し、乾燥後400~600°Cの温度に加熱してニトロセルローズを除去する。

かかる処理を施して製作された螢光灯にあつては、螢光体被層の各螢光体粒子は相互にかつまた硝子容器壁に対して強固に結合しており、被層の表面を横切る水銀の運動によつても、また容器の加熱および再整形によつても被層が剝離することはない、またこのような懸濁液を用いて作った螢光灯は点灯中に汚染することもなく、光束も全く損われない。

上記実施例においては螢光体はアンチモンおよびマンガンを付活された螢光体にかぎらず、マンガンを付活されたけい酸亜鉛、鉛およびマンガンを付活されたけい酸カルシウム、タングステン酸カルシウム、タングステン酸マグネシウムまたはこれ等の混合物でも全く同じ配合で同様の効果を収めることが出来る。

また溶剤として使用された酢酸ブチルを他の溶剤即ち酢酸アミル乳酸エチルとその一部を置換することも勿論差支えなく、本発明の効果には関係ない。

さらに二硼酸カルシウムバリウムバインダー作成の際の原料としては、炭酸カルシウム、炭酸バリウムの他に硝酸カルシウム、硝酸バリウム、酸化カルシウム、酸化バリウムでも良く、硼酸の代りに硼酸アンモンを用いても全く同様である。

特 許 請 求 の 範 囲

係数 m 、 n が $m+n=1$ 、 $m=0.2 \sim 0.8$ の範囲にある $mCaO \cdot nBaO \cdot 2B_2O_3$ なる組成の融着剤を螢光体に混入して作った懸濁液を硝子管の内面に塗布し、加熱により螢光体を硝子管の内面に融着させることを特徴とする螢光体被着法。

